

534,500

Rec'd PCT/PTO 10 MAY 2005

(19)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/534500

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月3日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/046239 A1(51) 国際特許分類: C08L 21/00 // 21:00,
91:00, 101:00, B60C 1/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013945

(22) 国際出願日: 2003年10月30日 (30.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-332276
2002年11月15日 (15.11.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION)
[JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋1丁目10番
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大橋 昌行

(OHASHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平
市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術
センター内 Tokyo (JP). 柴田 唯志 (SHIBATA, Tadashi)
[JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1
株式会社ブリヂストン 技術センター内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒100-0013
東京都千代田区霞が関3丁目2番4号霞山ビルディ
ング Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR TREAD AND TIRE

(54) 発明の名称:トレッド用ゴム組成物及びタイヤ

(57) Abstract: A rubber composition for treads which comprises 100 parts by weight of a rubber ingredient and, incorporated therein, (a) 5 to 40 parts by weight of a softener comprising an oil in which the content of dimethyl sulfoxide (DMSO) extractables as determined by the IP 346 method has been regulated to below 3 wt.% and (b) 5 to 40 parts by weight of a liquid polymer having a viscosity-average molecular weight of 45,000 to 100,000. Compared to conventional rubber compositions containing an aromatic oil in a high proportion, this rubber composition is greatly improved in failure characteristics and abrasion resistance and is inhibited from suffering a decrease in modulus.

(57) 要約: ゴム成分100質量部に対して、(a) IP346法によるジメチルスルホキシド(DMSO)抽出
物量が3質量%未満に制御されたオイルを含む軟化剤5~40質量部と、(b) 粘度平均分子量が45,000~
100,000の液状ポリマー5~40質量部とを配合してなり、従来の高芳香族系油配合の場合に比べて、破壊特
性及び耐摩耗性が大幅に改良され且つ弾性率の低下が抑制されたトレッド用ゴム組成物を提供する。

WO 2004/046239 A1

明 細 書

トレッド用ゴム組成物及びタイヤ

技術分野

本発明は、トレッド用ゴム組成物及びタイヤに関し、詳しくは、ジメチルスルホキシド（DMSO）抽出物量が3質量%未満のオイルと特定液状ゴムを配合してなるトレッド用ゴム組成物、及びこれを用いたタイヤに関する。

背景技術

従来、ゴム組成物の軟化剤及び合成ゴム伸展油としては、高ロス特性（高ヒステリシスロス特性）付与やゴムとの親和性などの観点から、高芳香族系油（アロマティックオイル）が、タイヤ用ゴム組成物やその他の領域で好んで用いられてきた。

また近年は、石油を原料として製造される高芳香族系油を処理して得られる Treated Distilled Aromatic Extracts（TDAE）や Mild Extracted Solvates（MES）などと称されるDMSO抽出分が3質量%未満のプロセスオイルが使用され始めている。（例えば、特開平11-302459号公報、第2頁参照）

しかし、上記TDAEやMESなどの代替オイルを使用したゴム組成物は、従来の高芳香族系油を使用した場合に比べ、破壊特性や耐摩耗性が低く、また、オイル自身の軟化点及び粘度が低いことから、ゴム組成物の粘弾性特性の温度依存性が低温側にシフトする傾向がある。そのため、タイヤのウェットスキッド性や操縦安定性が低下するという不具合が生じる問題があった。また、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体をブレンドすることにより、破壊特性と耐摩耗性を改善する考えもあるが、この場合、弾性率の低下を抑制しようとすると低発熱性の悪化が大きいという問題があった。

発明の開示

本発明は、このような状況下で、DMSO抽出物量が3質量%未満のオイルを用い、しかも、従来の高芳香族系油配合の場合に比べて、破壊特性及び耐摩耗性の大幅な改良と共に、低発熱性を低下させずに弾性率の低下が抑制されたトレッド用ゴム組成物、及びこれを用いたタイヤを提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討の結果、DMSO抽出物量が3%以下のオイルの一部を液状ポリマーと置換して用いることが有効なことを知見し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ゴム成分100質量部に対して、(a)IP346法によるジメチルスルホキシド(DMSO)抽出物量が3質量%未満に制御されたオイルを含む軟化剤5～40質量部と、(b)粘度平均分子量が45,000～100,000の液状ポリマー5～40質量部とを配合してなることを特徴とするトレッド用ゴム組成物を提供するものである。

また本発明は、上記ゴム組成物を用いたタイヤを提供するものである。

発明を実施するための最良の態様

本発明で用いられるゴム成分としては、天然ゴム及び合成ゴムのいずれでもよいが、合成ゴムとしては、例えばスチレンーブタジエン共重合体ゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム(NBR)、エチレンプロピレンゴム(EPDM、EPDM)及びこれらの混合物などが挙げられる。この中でも、タイヤトレッドにおける各種性能のバランスを考慮すれば、乳化重合法により製造されたスチレンーブタジエン共重合体ゴムが好ましい。

本発明のゴム組成物においては、IP346法によるDMSO抽出物量〔PC

A成分（多環芳香族化合物）が3質量%未満に制御されたオイルを含む軟化剤（a）を、ゴム成分100質量部に対して5～40質量部配合することが必要とされる。DMSO抽出物量が3質量%未満のオイルとしては、例えばT-DAE（前出）やMES（前出）などが好ましく用いられる。

さらに、軟化剤（a）においては、水添ナフテン系オイルを配合することが好ましい。この水添ナフテン系オイルは、予め高温高圧水素化精製技術によりナフテン系オイルを水素化精製することにより得ることができる。また、水素化されるナフテン系オイルとしては、ASTM D2140に準拠して測定された（つまり、通称環分析による）ナフテン系炭化水素の含有量（%C_N）が30以上のものが好ましい。

この水添ナフテン系オイルの量は、前記DMSO抽出物量が3質量%未満のオイルの量に対して20～70質量%の範囲で添加することが好ましい。このような水添ナフテン系オイルは、具体的には、三共油化工業（株）製のSNH8，SNH46，SNH220，SNH440（いずれも商標）などの市販品として入手可能である。

さらに、軟化剤（a）にはアスファルトを含むことができる。このアスファルトは、使用する合成ゴムとの相溶性や、軟化剤としての効果を考慮すれば、アスファルテン成分が5質量%以下であることが好ましい。なお、アスファルテン成分は、JPI法（日本石油学会法）に準拠して測定した組成分析より定量される。このようなアスファルトは、特にナフテン系ストレートアスファルトであることが好ましく、また、120℃における動粘度が300mm²/秒以下であることが好ましい。

上記アスファルトの配合量は、水添ナフテン系オイルとアスファルトとの配合質量比として、95/5から5/95の範囲であることが好ましい。アスファルトが95質量%を超えると使用する合成ゴムとの相溶性に問題が生じ、効果が小さくなる場合がある。

アスファルトの混合方法は特に制限されず、アスファルトを予め水添ナフテン系オイルに混合するか、或いは従来の水添ナフテン系オイルの精製過程において、アスファルトの主要成分を水添ナフテン系オイル中に適正比率に存在させることにより調製した軟化剤を用いてもよいが、該軟化剤の調製の容易さや経済性の観点からは、アスファルトを水添ナフテン系オイル(伸展油、配合油を含む)に溶解させて調製する方法が好ましい。

本発明のゴム組成物において、軟化剤(a)は、①DMSO抽出物量が3質量%未満のオイル、②水添ナフテン系オイル、及び③アスファルトの合計量として、ゴム成分100質量部に対して5質量部から40質量部を配合することが必要とされる。この範囲を満足しない場合は破壊特性と摩耗特性の両方について優れた性能を得ることが困難となる。

次に、本発明のゴム組成物においては、前記軟化剤(a)と共に、粘度平均分子量45,000~100,000の液状ポリマー(b)を配合することが必要である。粘度平均分子量が、45,000未満であれば破壊特性が劣り、一方100,000を超えれば硬度が高くなりグリップ特性が低下する。この観点から、粘度平均分子量は、さらに55,000~85,000であることが好ましい。

液状ポリマーの種類としては、例えば液状スチレン-ブタジエン共重合体、液状ポリブタジエンなどのポリジエン系ポリマー、ポリイソブチレンなどのポリオレフィン系ポリマー及びこれらポリマーにOH基やCOOH基などの官能基を有する変性ポリマーなどが挙げられるが、これらの中では、破壊強度と摩耗性の双方の改良効果が大きい点から、特に液状スチレン-ブタジエン共重合体及びその変性ポリマーが好ましい。

本発明における液状ポリマーの配合量は、ゴム成分100質量部に対して5~40質量部の範囲であることが必要である。さらに、前記軟化剤に対する配合質量比としては、5/95から95/5の範囲であることが好ましい。

本発明のゴム組成物においては、補強性充填剤として、カーボンブラック、シ

リカ、水酸化アルミニウムなどを用いることができる。例えばカーボンブラックとしてはF E F, S R F, H A F, I S A F, S A F等が挙げられるが、これらの中で、特に耐摩耗性に優れるH A F, I S A F, S A Fが好適である。

上記以外にも、本発明のゴム組成物には、亜鉛華、ステアリン酸、シランカップリング剤、加硫促進剤、老化防止剤など、通常ゴム業界で用いられる各種成分を適宜配合することができる。

本発明におけるゴム組成物は、通常のアロマティックオイルを用いた場合に比べて、破壊強度と摩耗性の双方に優れていると共に、弾性率の低下を抑制することができる。このために、上記ゴム組成物をタイヤのトレッド用ゴム組成物として好適に用いることができる。

なお、タイヤ内に充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を変えた空気、又は窒素などの不活性なガスを用いることができる。

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

<実施例>

(a) 破壊特性

J I S K 6 3 0 1-1 9 9 5に準拠し、加硫ゴムシート(1 5 0 mm×1 5 0 mm×2 mm)よりJ I S-3号の刃型を用い試験片を準備した。この試験片を引張試験機を用いて2 5℃における破断強度を測定し指数表示した。指数は値が大きいほど破壊特性が良好であることを示す。

(b) 弾性率(E')

スペクトロメータ〔東洋精機(株)製〕を用い、室温で、動的歪み1%、周波数1 5 H zの条件下で測定した。指数は値が大きいほど良好であることを示す。

(c) 耐摩耗性

ランボーン型摩耗性試験機により、スリップ率6 0%での摩耗量を測定し、その逆数を指数表示した。指数は値が大きいほど良好であることを示す。

(実施例 1 ～ 3 及び比較例 1, 2)

第 1 表に記載の配合組成に従い、乳化重合 SBR 及び BR からなるゴム成分 100 質量部に対し、各種軟化剤と液状ポリマーの合計量を 50 質量部とすると共に、各配合剤を混練りしてゴム組成物を調製し、得られたゴム組成物について、加硫ゴムの破壊特性、弾性率 (E')、及び耐摩耗性を測定した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

配合組成 (質量部)	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3
SBR ^{*1}	75	75	75	75	75
BR(BR01) ^{*2}	25	25	25	25	25
カーボンブラック(N234)	80	80	80	80	80
オイルA(T-DAE) ^{*3}	0	37.5	9	18.5	28
オイルB ^{*4}	0	12.5	13	13	13
アロマティックオイル	50	0	0	0	0
液状ポリマー ^{*5}	0	0	28	18.5	9
ステアリン酸	1	1	1	1	1
ワックス	1	1	1	1	1
老化防止剤6C ^{*6}	1	1	1	1	1
亜鉛華	3	3	3	3	3
加硫促進剤DPG ^{*7}	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤NS ^{*8}	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤DM ^{*9}	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
引張り強力(指数)	100	98	120	116	108
耐摩耗性(指数)	100	96	117	113	105
弾性率(E')(指数)	100	73	94	86	82

(注)

*1 SBR ; スチレン含量 40% の乳化重合 SBR

*2 BR01 ; 「商標」 [ジェイエスアール (株) 製、シスー 1, 4-ポリブタジエン]

*3 オイル A (T-DAE) ; (Treated Distilled Aromatic Extracts、DMSO 抽出物量 3 質量% 未満のプロセスオイル)

*4 オイル B ; 水添ナフテン系オイル [三共油化工業 (株) 製、%C_N=43.]

0] とアスファルト（アスファルテン分含量5%以下，120℃の動粘度＝250 mm²/秒）の質量比50/50ブレンド物

*5 液状ポリマー；粘度平均分子量85,000のスチレンーブタジエン共重合体

*6 老化防止剤6C；N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

*7 加硫促進剤DPG；ジフェニルグアニジン

*8 加硫促進剤NS；N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

*9 加硫促進剤DM；ジベンゾチアジルスルフェンアミド

上記の結果より、本発明に係る実施例1～3の組成物は、比較例1，2に比べて引張り強力及び耐摩耗性が著しく向上しており、かつ弾性率の低下が抑制されていることが分かる。特に、軟化剤（オイルAとオイルBの合計量）に対する液状ポリマーの配合質量比が5/95～95/5の範囲にある実施例1では顕著な効果が認められる。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明によれば、ゴム組成物にDMSO抽出物量が3質量%未満に制御されたオイルと、特定液状ポリマーを配合することにより、従来のアロマティックオイルを用いたゴム組成物に比べて、引張り強力及び耐摩耗性が著しく優れると共に、弾性率の低下が抑制されたトレッド用ゴム組成物、及びこれを用いた改良されたタイヤを製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. ゴム成分100質量部に対して、(a)IP346法によるジメチルスルホキシド(DMSO)抽出物量が3質量%未満に制御されたオイルを含む軟化剤5~40質量部と、(b)粘度平均分子量が45,000~100,000の液状ポリマー5~40質量部とを配合してなることを特徴とするトレッド用ゴム組成物。
2. 前記液状ポリマーの粘度平均分子量が、55,000~85,000である請求項1記載のトレッド用ゴム組成物。
3. 前記液状ポリマーが、液状スチレン-ブタジエン共重合体である請求項1又は2に記載のトレッド用ゴム組成物。
4. 前記オイルが、T-DAE及びMESから選ばれた少なくとも一種のプロセスオイルである請求項1記載のトレッド用ゴム組成物。
5. 前記軟化剤(a)が、さらに、水添ナフテン系オイルを含むものである請求項1記載のトレッド用ゴム組成物。
6. 前記水添ナフテン系オイルが、ASTM D2140に準拠して測定されたナフテン系炭化水素の含有量(%C_N)が30以上のナフテン系オイルを水素添加することにより得られたものである請求項5記載のトレッド用ゴム組成物。
7. 前記軟化剤(a)が、さらに、120℃の動粘度が300mm²/秒以下で、かつアスファルテン分5質量%以下のアスファルトを、水添ナフテン系オイル/アスファルトの質量比として95/5から5/95の範囲で含有するものである請求項5又は6に記載のトレッド用ゴム組成物。
8. 請求項1ないし7のいずれか一項に記載のゴム組成物をトレッドに用いたことを特徴とするタイヤ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L21/00//C08L21/00, C08L91:00, C08CL101:00, B60C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L7/00-21/00, C08L91/00, 101/00-101/12, B60C1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-268041 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Claims; Par. Nos. [0041], [0075] to [0079] & WO 03/78482 A1	1-3
Y A	JP 2000-289407 A (Bridgestone Corp.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	1-3, 5, 7-8 4, 6
Y A	JP 11-302459 A (Bridgestone Corp.), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims; Par. Nos. [0011], [0013] & EP 939104 A2 & US 5998513 A	1-3, 5, 7-8 4, 6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 February, 2004 (02.02.04)

Date of mailing of the international search report
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/13945

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L21/00//C08L21/00, C08L91:00, C08L101:00, B60C1/00			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L7/00-21/00, C08L91/00, 101/00-101/12, B60C1/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
PX	JP 2003-268041 A (日本ゼオン株式会社) 2003.09.25, 特許請求の範囲、【0041】段落、【0075】～【0079】段落 & WO 03/78482 A1	1-3	
Y A	JP 2000-289407 A (株式会社ブリヂストン) 2000.10.17, 特許請求の範囲、【0005】段落 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-8 4, 6	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 02.02.2004		国際調査報告の発送日 17.2.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子	4J 3041
		電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

C (続き) . . . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 11-302459 A (株式会社ブリヂストン) 199 9. 11. 02, 特許請求の範囲、【0011】段落、【0013】段落 & EP 939104 A2 & US 5998513 A	1-3, 5, 7-8 4, 6